



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

|   |           |  |
|---|-----------|--|
| <p>(51) 国際特許分類6<br/>C08L 53/02, 7/00, 9/00, 23/00, 27/18,<br/>33/08, C09K 3/10, A61M 5/00, F16J<br/>15/10, A23P 1/00</p>  | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号 WO98/14518</p> <p>(43) 国際公開日 1998年4月9日(09.04.98)</p>          |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/03523</p> <p>(22) 国際出願日 1997年10月2日(02.10.97)</p> <p>(30) 優先権データ<br/>特願平8/281614 1996年10月4日(04.10.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br/>株式会社 クラレ(KURARAY CO., LTD.)(JP/JP)<br/>〒710 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ)<br/>山下 隆(YAMASHITA, Takashi)(JP/JP)<br/>九鬼 徹(KUKI, Toru)(JP/JP)<br/>社地賢治(SHACHI, Kenji)(JP/JP)<br/>〒305 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会社 クラレ内<br/>Ibaraki, (JP)</p> <p>(74) 代理人<br/>弁理士 辻 良子(TSUJI, Yoshiko)<br/>〒101 東京都千代田区内神田1丁目12番12号<br/>美土代ビル Tokyo, (JP)</p>   |           | <p>(81) 指定国 CA, JP, US, 欧州特許 (DE, FR, GB, IT).</p> <p>添付公開書類<br/>国際調査報告書</p> |
| <p>(54)Title: THERMOPLASTIC POLYMER COMPOSITION</p> <p>(54)発明の名称 熱可塑性重合体組成物</p> <p>(57) Abstract<br/>A thermoplastic polymer composition comprising (A) a block copolymer composed of a polymeric segment prepared mainly from an aromatic vinyl compound and another polymeric segment prepared mainly from isobutylene, and (B) a product of cross-linking of at least one rubber selected from among natural rubbers, diene rubbers, olefinic rubbers, acrylic rubbers and fluororubbers at a weight ratio of (A) to (B) of 90:10 to 10:90; and molded articles and sealing materials made by using the composition. The composition is excellent in processability in molding, gas barrier properties, resistance to compressive set, sealing properties, flexibility, mechanical characteristics, oil resistance, safety, sanitariness and so on and can smoothly be melt-molded into general-purpose moldings or sealing materials such as sealant, packing or gasket, particularly caps and syringe gaskets for medical use.</p> |           |  |

Best Available Copy

(57) 要約

(A)芳香族ビニル化合物から主としてなる重合体ブロックとイソブチレンから主としてなる重合体ブロックよりなるブロック共重合体；並びに(B)天然ゴム、ジエン系重合体ゴム、オレフィン系重合体ゴム、アクリルゴム及びフッ素ゴムから選ばれる少なくとも1種のゴムの架橋物を、(A):(B)=90:10~10:90の重量比で含有する熱可塑性重合体組成物、並びにそれを用いて得られる成形品及び密封用材である。前記の熱可塑性重合体組成物は、成形加工性、ガスバリアー性、耐圧縮永久歪み性、密封性、封止性、柔軟性、力学的特性、耐油性、安全性、衛生性等に優れていて、加熱溶融成形によって汎用の成形品、シール材、パッキング材、ガスケット等の密封用材、特に医療用の栓体やシリンジ用ガスケット等の密封用材を円滑に製造できる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード (参考情報)

|    |              |    |             |    |          |    |            |
|----|--------------|----|-------------|----|----------|----|------------|
| AL | アルバニア        | ES | スペイン        | LK | スリランカ    | SE | スウェーデン     |
| AM | アルメニア        | FI | フィンランド      | LR | リベリア     | SG | シンガポール     |
| AT | オーストリア       | FR | フランス        | LS | レソト      | SI | スロベニア共和国   |
| AU | オーストラリア      | GA | ガボン         | LT | リトアニア    | SK | スロヴァキア共和国  |
| AZ | アゼルバイジャン     | GB | 英国          | LU | ルクセンブルグ  | SL | シエラレオネ     |
| BA | ボスニア・ヘルツェゴビナ | GE | グルジア        | LV | ラトヴィア    | SN | セネガル       |
| BB | バルバドス        | GH | ガーナ         | MC | モナコ      | SZ | スワジランド     |
| BE | ベルギー         | CM | ガブニア        | MD | モルドバ共和国  | TD | チャード       |
| BF | ブルキナ・ファソ     | GN | ギニア         | MG | マダガスカル   | TG | トーゴ        |
| BG | ブルガリア        | GR | ギリシャ        | MK | マケドニア共和国 | TJ | タジキスタン     |
| BJ | ベナン          | GW | ギニア・ビサウ     |    | ラヴィア共和国  | TM | トルクメニスタン   |
| BR | ブラジル         | HU | ハンガリー       | ML | マリ       | TR | トルコ        |
| BY | ベラルーシ        | ID | インドネシア      | MN | モンゴル     | TT | トリニダード・トバゴ |
| CA | カナダ          | IE | アイアランド      | MR | モリタニア    | UA | ウクライナ      |
| CF | 中央アフリカ共和国    | IL | イスラエル       | MW | マラウイ     | UG | ウガンダ       |
| CG | コンゴ          | IS | アイスランド      | MX | メキシコ     | US | 米国         |
| CH | スイス          | IT | イタリア        | NE | ニジェール    | UZ | ウズベキスタン    |
| CI | コート・ジボアール    | JP | 日本          | NL | オランダ     | VN | ベトナム       |
| CM | カメルーン        | KE | ケニア         | NO | ノルウェー    | YU | ユーゴスラビア    |
| CN | 中国           | KG | キルギスタン      | NZ | ニュージーランド | ZW | ジンバブエ      |
| CU | キューバ共和国      | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | PL | ポーランド    |    |            |
| CZ | チェコ共和国       | KR | 韓国          | PT | ポルトガル    |    |            |
| DE | ドイツ          | KZ | カザフスタン      | RO | ルーマニア    |    |            |
| DK | デンマーク        | LC | セントルシア      | RU | ロシア連邦    |    |            |
| EE | エストニア        | LI | リヒテンシュタイン   | SD | スーダン     |    |            |

## 明 細 書

## 熱可塑性重合体組成物

## 技術分野

本発明は、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックからなるブロック共重合体およびゴム架橋物を特定の割合で含有する熱可塑性重合体組成物、並びにその熱可塑性重合体組成物よりなる成形品、密封材およびシリンジ用ガスケットに関する。本発明の熱可塑性重合体組成物は、その優れた成形性、力学的特性、柔軟性、弾性回復性、ガスバリアー性、密封性、安全性、衛生性などの特性を活かして、シール材、ガスケット、パッキング材などの密封用材、その他の成形品として種々の用途に有効に使用することができる。

## 背景技術

従来、弾性を有する高分子材料としては、天然ゴム、またはジエン系重合体ゴムやオレフィン系重合体ゴム（例えばエチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴム）などの合成ゴムに、架橋剤、補強剤、加工助剤などを配合して、高温高圧下で架橋したものが汎用されている。

しかしながら、上記した従来の天然ゴムや合成ゴムでは、高温・高圧下で長時間に亘って架橋および成形を行う工程が必要であり、取り扱い性や生産性に劣る。そのため、通常の熱可塑性樹脂と同じように熱プレス成形、射出成形、押出成形などの汎用の熔融成形技術を利用して成形品を簡単に製造することのできる熱可塑性エラストマーが近年色々開発されている。熱可塑性エラストマーまたはその組成物に関する従来技術としては、例えば、

(1) 柔軟性、耐熱変形性、機械的強度の向上を目的として、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと水添共役ジエン重合体ブロックとからなるブロック共重合体に、非芳香族系ゴム用軟化剤およびプロピレン・1-オレフィン共重合体を、場合により無機充填剤とともに配合したエラストマー状組成物（特開昭58-206644号公報）；

(2) 柔軟性、耐高温圧縮永久歪み性、機械的強度、耐油性および成形加工性の向上を目的として、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと水添共役ジエン重合体ブロックとからなるブロック共重合体に、非芳香族系ゴム用軟化剤およびパーオキサイド分解型オレフィン系樹脂を場合により無機充填剤とともに配合したエラストマー状組成物（特開昭59-131613号公報）；

(3) 柔軟性、耐高温圧縮永久歪み性、高温クリープ性能、機械的強度、成形加工性、耐油性、耐べたつき性の向上を目的として、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと水添共役ジエン重合体ブロックとからなるブロック共重合体に、非芳香族系ゴム用軟化剤、ポリオレフィン系樹脂、オレフィン系共重合体ゴムおよび反応型アルキルフェノール／ホルムアルデヒド樹脂を配合し動加硫された水添ブロック共重合体組成物（特開昭63-112649号公報）；

などが知られている。

しかしながら、上記した(1)～(3)の従来のエラストマー組成物は、成形性、耐油性および耐圧縮永久歪み性などの点ではある程度の改良が認められるが、十分なガスバリアー性、密封性、素材自体の粘りなどを有していない。そのため、上記した従来のエラストマー組成物をパッキング材、シール材、ガスケット、栓体などのような密封用材として用いた場合には、封栓部からの液漏れ、針刺し後の液漏れ、針刺し時における材料の分離切断などが生じて、密封用材などとして有効に使用する

ことができない。

5 一方、イソブチレン系重合体ブロック含有ブロック共重合体を主成分とする医療材用組成物が知られている（特開平5-310868号公報）。しかし、この組成物は薬剤成分の吸着量レベルは低いものの、耐圧縮永久歪性が小さくて弾性回復性に劣り、密封用材などとして有効に使用することができない。

10 また、ゴムのなかでは、ブチルゴムがガスバリアー性に優れることが知られているが（特開平6-200098号公報）、主成分であるブチルゴムを芳香族ビニル化合物系重合体ブロックとイソブチレン重合体ブロックとからなるブロック共重合体と混合してシートを成形し、これを加熱硬化した場合には、熱硬化性であり成形性が十分でなく、成形加工性およびガスバリアー性の両方の性質に優れる重合体組成物を得ることが困難である。

15 かかる点で、柔軟性に優れ、高温圧縮永久歪み性が小さくて弾性回復性に優れ、しかも力学的特性、耐油性、成形加工性などの特性に優れるとともに、ガスバリアー性および密封性にも優れる、密封用材などとして有効に使用し得るエラストマー組成物が求められてきたが、十分に満足できる材料が実際には得られていなかったのが実情である。

20 したがって、本発明の目的は、成形加工性、ガスバリアー性に優れ、圧縮永久歪みが小さくて弾性回復性に優れていて、良好な密封性や封止性を有し、しかも柔軟性、力学的特性、耐油性、安全性、衛生性などの特性にも優れていて、通常の熱可塑性重合体と同じように、押出成形、射出成形、プレス成形などのような汎用の加熱溶融成形法によって簡単に成形することのできる熱可塑性のエラストマー状重合体組成物を提供することである。

25 そして、本発明の目的は、上記した優れた特性を有する熱可塑性重合

体組成物を用いて、シール材、パッキング材、ガスケットなどのような密封用材やその他の成形品を提供することであり、特に本発明ではシリンジ用ガスケットやその他の医療器具用の密封用材、食品分野に用いる密封用材の提供をも目的としている。

5

#### 発明の開示

上記の目的を達成すべく本発明者らが検討を重ねた結果、上記した  
(1)～(3)の従来のエラストマー状重合体組成物で用いられている  
ような芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共役ジエン系重合体との  
10 ブロック共重合体の水素添加物を用いる代わりに、芳香族ビニル化合物  
系重合体ブロックとイソブチレン系重合体ブロックとからなるブロック  
共重合体を使用し、そしてそれに特定の架橋したゴムを特定の割合で配  
合すると、それにより得られる重合体組成物は、通常の熱可塑性樹脂と  
同様に加熱溶融成形や加熱加工することができ、成形加工性に優れてい  
15 ること、しかもその熱可塑性重合体組成物は、柔軟性、力学的特性、耐  
油性などにも優れ、さらにはガスバリアー性に優れ、圧縮永久歪みが小  
さくて密封性や封止性に優れていること、その上安全性や衛生性などの  
特性にも優れていることを見出した。

さらに、本発明者らは、その熱可塑性重合体組成物を用いてシール材、  
20 パッキング材、ガスケットなどのような密封用材を製造した場合には、  
液漏れや、液体への溶出物のない、密封性、封止性、安全性に優れる密  
封用材が得られ、その密封用材は、各種の医療用器具や食品を扱う分野  
において極めて有効に用い得ることを見出して本発明を完成した。

すなわち、本発明は、(A)芳香族ビニル化合物から主としてなる重  
25 合体ブロックとイソブチレンから主としてなる重合体ブロックよりなる  
ブロック共重合体；並びに(B)天然ゴム、ジエン系重合体ゴム、オレ

フィン系重合体ゴム、アクリルゴムおよびフッ素ゴムから選ばれる少なくとも1種のゴムの架橋物を、ブロック共重合体(A):ゴム架橋物(B)=90:10~10:90の重量比で含有することを特徴とする熱可塑性重合体組成物である。

- 5       そして、本発明は、上記した熱可塑性重合体組成物からなる成形品、および密封用材である。

#### 図面の簡単な説明

- 10       第1図は、本発明の実施例において、シリンジ用ガスケットの性能評価に用いたガスケットおよびそのガスケットを固定した操作棒の形状を示す図である。

#### 発明を実施するための形態

以下に本発明について詳細に説明する。

- 15       本発明の熱可塑性重合体組成物で用いるブロック共重合体(A)は、芳香族ビニル化合物から主としてなる重合体ブロック[以下これを「芳香族ビニル化合物系重合体ブロック(a)」という]と、イソブチレンから主としてなる重合体ブロック[以下これを「イソブチレン系重合体ブロック(b)」という]とからなるブロック共重合体である。

- 20       芳香族ビニル化合物系重合体ブロック(a)は、芳香族ビニル化合物からなる構造単位から主としてなり、場合によって他の共重合性単量体からなる構造単位を少量有する重合体ブロックである。

- 25       芳香族ビニル化合物系重合体ブロック(a)を構成する芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -スチレン、 $\beta$ -スチレン、p-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、2,4,6-トリメチルスチレン、モノフルオロスチレン、ジフルオロスチレン、モノクロロスチレン、

ジクロロスチレン、メトキシスチレン、インデン、アセトナフチレンなどのビニル芳香族化合物を挙げることができ、芳香族ビニル化合物系重合体ブロック(a)は前記した芳香族ビニル化合物の1種のみからなる構造単位を有していても、または2種以上からなる構造単位を有していてもよい。そのうちでも、芳香族ビニル化合物系重合体ブロック(a)はスチレンからなる構造単位から主としてなっていることが好ましい。

また、芳香族ビニル化合物系重合体ブロック(a)が芳香族ビニル化合物からなる構造単位と共に他の共重合性単量体からなる構造単位を有している場合は、該他の共重合性単量体からなる構造単位の割合は、芳香族ビニル化合物系重合体ブロック(a)の重量に基づいて30重量%以下であることが好ましく、10重量%以下であることがより好ましい。その際の他の共重合性単量体としては、例えば1-ブテン、テンペン、ヘキセン、ブタジエン、イソプレン、メチルビニルエーテルなどのカチオン重合性単量体を挙げることができる。

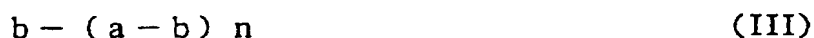
そして、ブロック共重合体(A)におけるイソブチレン系重合体ブロック(b)は、イソブチレンからなる構造単位から主としてなり、場合により他の共重合性単量体からなる構造単位を少量有する重合体ブロックである。

イソブチレン系重合体ブロック(b)がイソブチレンからなる構造単位と共に他の共重合性単量体からなる構造単位を有している場合は、該他の共重合性単量体からなる構造単位の割合は、イソブチレン系重合体ブロック(b)の重量に基づいて30重量%以下であることが好ましく、10重量%以下であることがより好ましい。その際の他の共重合性単量体としては、例えば1-ブテン、テンペン、ヘキセン、ブタジエン、イソプレン、メチルビニルエーテルなどのカチオン重合性単量体を挙げることができる。



ブロック共重合体（A）では、通常、ブロック共重合体（A）における〔芳香族ビニル化合物からなる構造単位〕：〔イソブチレンからなる構造単位〕の割合が、5：95～80：20の重量比であることが好ましく、10：90～70：30の重量比であることが、重合体組成物のガスバリアー性および力学的特性などの点からより好ましい。

ブロック共重合体（A）における芳香族ビニル化合物系重合体ブロック（a）とイソブチレン系重合体ブロック（b）の結合形態などは特に限定されず、芳香族ビニル化合物系重合体ブロック（a）とイソブチレン系重合体ブロック（b）とがブロック状に結合しているブロック共重合体であればいずれでもよく、例えば、下記の一般式（I）～（III）；



〔式中、aは芳香族ビニル化合物系重合体ブロック（a）、bはイソブチレン系重合体ブロック（b）、mおよびnは1以上の整数（例えば1～5）を示す。〕

で表されるブロック共重合体などを挙げることができる。

そのうちでも、本発明では、ブロック共重合体（A）が、上記の一般式（II）で表されるブロック共重合体において、mが1であるブロック共重合体、すなわち、芳香族ビニル化合物系重合体ブロック（a）-イソブチレン系重合体ブロック（b）-芳香族ビニル化合物系重合体ブロック（a）というブロック構造を有するトリブロック共重合体であることが取り扱い性、力学物性、入手の容易性などの点から好ましい。

また、ブロック共重合体（A）では、芳香族ビニル化合物系重合体ブ

ロック(a)の数平均分子量が2500～50000の範囲であり、イソブチレン系重合体ブロック(b)の数平均分子量が10000～100000の範囲であり、ブロック共重合体(A)全体の数平均分子量が15000～150000の範囲であることが好ましい。

- 5       ブロック共重合体(A)は、場合により、分子鎖の途中および／または分子鎖末端に、塩素原子や臭素原子などのハロゲン原子、カルボキシル基、水酸基、酸無水物基、エポキシ基などの官能基を有していてもよい。

- 10       ブロック共重合体(A)の製造法や入手法などは特に制限されず、上記した芳香族ビニル化合物系重合体ブロック(a)およびイソブチレン系重合体ブロック(b)を有するブロック共重合体であればいずれも使用でき、本発明の重合体組成物用にブロック共重合体(A)を製造しても、または市販されているブロック共重合体(A)をそのまま用いても、またはその他の方法で入手してもよい。

- 15       何ら限定されるものでないが、ブロック共重合体(A)は従来公知の方法を採用して製造することができる。例えば、ルイス酸およびこれと組み合わせてカチオン重合活性種を形成する有機化合物から構成される開始剤系の存在下に、必要に応じてピリジン誘導体、アミド類などの添加剤の共存下で、ヘキサン、塩化メチレンなどの不活性溶媒中で、主として芳香族ビニル化合物からなる単量体と、主としてイソブチレンからなる単量体を、任意の順序で段階的に重合させて各重合体ブロックを  
20       逐次形成してゆくことにより製造することができる。

- その場合に、上記したルイス酸としては、例えば、四塩化チタン、三塩化ホウ素、塩化アルミニウム、四塩化スズなどを挙げることができ、  
25       またカチオン重合活性種を形成する有機化合物としては、例えばアルコキシ基、アシロキシ基、ハロゲン原子などの官能基を有する有機化合物、

具体例としては、ビス（２－メトキシ－２－プロピル）ベンゼン、ビス（２－アセトキシ－２－プロピル）ベンゼン、ビス（２－クロロ－２－プロピル）ベンゼンなどを挙げる事ができる。また、上記のアミド類としては、例えば、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどを挙げる事ができる。

より具体的には、例えば、芳香族ビニル化合物系重合体ブロック（a）－イソブチレン系重合体ブロック（b）－芳香族ビニル化合物系重合体ブロック（a）のブロック構造を有するトリブロック共重合体の場合は、例えば、上記したような１個の官能基を有する有機化合物とルイス酸とを開始剤系として用いて、まず、主として芳香族ビニル化合物からなる単量体を重合系内に添加して重合させ、重合反応が実質的に終了した後に、主としてイソブチレンからなる単量体を重合系内に添加して重合させ、その重合反応が実質的に終了した後、再度、主として芳香族ビニル化合物からなる単量体を重合系内に添加して重合させる方法によって製造することができる。

また、前記した方法とは別に、２個の官能性化合物を用いて、主としてイソブチレンからなる単量体を重合させ、その重合が実質的に終了した後に、主として芳香族ビニル化合物からなる単量体を供給して先に形成したイソブチレン重合体の両端に芳香族ビニル化合物を結合重合させて、芳香族ビニル化合物系重合体ブロック（a）－イソブチレン系重合体ブロック（b）－芳香族ビニル化合物系重合体ブロック（a）のブロック構造を有するトリブロック共重合体を製造することもできる。

そして、本発明の熱可塑性重合体組成物ではゴム架橋物（B）として、天然ゴム、ジエン系重合体ゴム、オレフィン系重合体ゴム、アクリルゴムおよびフッ素ゴムから選ばれる少なくとも１種のゴムの架橋物を用いる。

5       その場合のジエン系重合体ゴムとしては、例えば、イソブレン重合体  
        ゴム（IR）、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム（SBR）、ブタジ  
        エン重合体ゴム（BR）、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体ゴム  
        （NBR）、クロロブレン重合体ゴム（CR）などを挙げることはでき  
        る。

10       また、オレフィン系重合体ゴムとしては、例えば、エチレン・プロピ  
        レン・ジエン共重合体ゴム（EPDM）、イソブチレン・イソブレン共  
        重合体ゴム（IIR）、ハロゲン化イソブチレン・イソブレン共重合体  
        ゴム（CIIR、BIIR）、イソブチレン・ハロゲン化メチルスチレ  
        ン共重合体ゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、イソブチレン重合  
        体ゴム、エチレン・酢酸ビニル共重合体ゴムなどを挙げることはでき  
        る。

15       また、アクリルゴムとしては従来既知のアクリルゴムのいずれもが使用  
        でき、例えば、アクリル酸エチルおよび／またはアクリル酸ブチルか  
        らなる単量体に、2-クロロエチルビニルエーテル、メチルビニルケト  
        ン、アクリル酸、アクリロニトリル、ブタジエンなどの他の単量体の1  
        種または2種以上を少量共重合させてなるアクリルゴムなどを挙げるこ  
        とができる。

20       さらに、フッ素ゴムとしては、従来既知のフッ素ゴムのいずれも使用  
        でき、例えば、トリフロロクロロエチレン・フッ化ビニリデン共重合体  
        ゴム、ヘキサフロロプロピレン・フッ化ビニリデン共重合体ゴム、パー  
        フロロアクリル酸ブチル重合体ゴムなどを挙げることはできる。

25       本発明の熱可塑性重合体組成物では、ゴム架橋物（B）として、上記  
        した天然ゴム、ジエン系重合体ゴム、オレフィン系重合体ゴム、アクリ  
        ルゴムおよびフッ素ゴムの1種または2種のゴムの架橋物を用いること  
        ができる。

そのうちでも、ゴム架橋物（B）としてイソブチレン・イソブレン共  
重合体ゴムなどのイソブチレン系ゴムの架橋物を用いるとガスバリアー  
性に一層優れる重合体組成物を得ることができる。またゴム架橋物（B）  
としてハロゲン化イソブチレン・イソブレン共重合体ゴムおよび／また  
5 はイソブチレン・ハロゲン化メチルスチレン共重合体ゴムを用いると、  
ブロック共重合体（A）とゴム架橋物（B）との相容性が一層良好に  
なって、溶融混練中にゴム架橋物（B）がブロック共重合体（A）中に  
微分散してその相形態（モルフォロジー）が安定したものとなり、力学  
的特性およびガスバリアー性に一層の優れる重合体組成物を得ることが  
10 できる。

本発明の熱可塑性重合体組成物に含まれているゴム架橋物（B）は、  
ブロック共重合体（A）と混合する前に上記したゴムの1種または2種  
以上を予め架橋したものであっても、またはブロック共重合体（A）と  
上記したゴムを溶融混合して本発明の熱可塑性重合体組成物を調製する  
15 際にゴム用架橋剤を添加して溶融混合と同時に動的に架橋したもので  
あってもよい。

ゴム架橋物（B）を得るための架橋剤としては、それぞれのゴムにお  
いて従来から用いられている架橋剤のいずれもが使用でき特に制限され  
ない。限定されるものではないが、ゴム架橋物（B）を得るのに用いら  
20 れる架橋剤としては、例えば、硫黄；有機硫黄化合物；芳香族ニトロソ  
化合物などのような有機ニトロソ化合物；オキシム化合物；酸化亜鉛や  
酸化マグネシウムなどの金属酸化物；ポリアミン類；セレン、テルルお  
よび／またはそれらの化合物；各種の有機過酸化物；アルキルフェノー  
ルホルムアルデヒド樹脂や臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド  
25 樹脂などの樹脂架橋剤などを挙げることができ、ゴムの種類などに応  
じて、架橋剤の1種または2種以上を用いることができる。ゴム架橋物

(B)を得るに当たっては、一般に、ゴム100重量部に体して架橋剤を0.5～30重量部の割合で用いることが好ましく、0.5～20重量部の割合で用いることがより好ましい。

5       また、ゴム架橋物(B)を得るに当たって、上記した架橋剤と共に、必要に応じて架橋助剤の1種または2種を用いることができる。架橋助剤としては、例えば、ジフェニルグアニジンなどのグアニジン系化合物、アルデヒドアミン系化合物、アルデヒドアンモニウム化合物、チアゾール系化合物、スルフェンアミド系化合物、チオ尿素系化合物、チウラム系化合物、ジチオカルバメート系化合物などを挙げることができる。

10       さらに、ゴム架橋物(B)を得るに当たって、上記した架橋剤や架橋助剤などと共に、必要に応じて、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリアクリレート、亜鉛華、N,N-メフェニレンビスマレイミド、金属ハロゲン化物、有機ハロゲン化物、無水マレイン酸、グリシジルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ステアリン酸などの化合物を用いることもできる。

15       何ら限定されるものではないが、ゴム架橋物(B)がエチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴム(EPM)の架橋物である場合は、ゴム100重量部に対して有機過酸化物を1～10重量部を添加してエチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴム(EPM)の架橋物を調製して用いると、耐熱性に優れる熱可塑性重合体組成物を得ることができる。

20       また、ゴム架橋物(B)がイソブチレン・イソプレン共重合体ゴムなどのイソブチレン系ゴムの架橋物である場合は、ゴム100重量部に対して、架橋剤としてアルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂または反応型臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド樹脂1～20重量部および架橋助剤として塩化スズ( $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 架橋助剤)を添加して架橋物を調製して用いることが好ましい。

そして、本発明の熱可塑性重合体組成物は、ブロック共重合体（A）とゴム架橋物（B）を、ブロック共重合体（A）：ゴムの架橋物（B）＝90：10～10：90の重量比で含有していることが必要であり、20：80～80：20の重量比で含有していることが好ましく、30：70～70：30の重量比で含有していることがより好ましい。

ブロック共重合体（A）とゴム架橋物（B）の合計重量に基づいて、ブロック共重合体（A）の含有量が90重量%よりも多いと〔ゴム架橋物（B）の含有量が10重量%未満であると〕、重合体組成物の圧縮永久歪みおよび永久引張伸びが大きくなって、重合体組成物に良好なゴム弾性や弾性回復性が付与されなくなって密封性が低下し、一方ブロック共重合体（A）の含有量が10重量%未満であると〔ゴム架橋物（B）の含有量が90重量%を超えると〕、重合体組成物の熔融粘度が高くなって、成形加工時に十分な熔融流動性を得ることができなくなり、成形性が不良になる。

したがって、ブロック共重合体とゴムとの熔融混合時（例えば熔融混練時）に架橋剤を添加してブロック共重合体（A）とゴム架橋物（B）を含有する熱可塑性重合体組成物を製造する場合は、〔ブロック共重合体（A）の重量〕：〔（架橋する前のゴムの重量）＋（架橋剤の重量）〕の比が、上記した90：10～10：90の範囲内になるようにすることが必要であり、80：20～20：80の範囲内にすることがより好ましい。

また、本発明の熱可塑性重合体組成物においては、ゴム架橋物（B）を予め製造してから（ゴムを予め架橋してから）ブロック共重合体（A）と混合する場合、およびブロック共重合体とゴムとを熔融混合する際に同時にゴムを架橋する場合のいずれの場合においても、熱可塑性重合体組成物中におけるゲル量、すなわち下記の数式（1）で示されるゲル量

が、20～80%であることが好ましく、25～75%であることがより好ましい。

熱可塑性重合体組成物のゲル量を前記した20～80%にしておくことによって、ブロック共重合体(A)中にゴム架橋物(B)を安定した相形態で存在させることができ、成形性が良好であると共に熱可塑性重合体組成物の圧縮永久歪みを一層低減することができる。また、ゲル量を上記範囲にすることにより、後述するJIS-K6301により雰囲気温度70℃、圧縮変形量25%の条件下に22時間放置した時の圧縮変形歪み量が70%以下の熱可塑性重合体組成物を容易に調製することができる。

$$\text{ゲル量 (\%)} = (W_c / W_u) \times 100 \quad (1)$$

[式中、 $W_c$ は熱可塑性重合体組成物のシクロヘキサン不溶分重量(g)を、 $W_u$ は熱可塑性重合体組成物の重量(g)を示す。]

なお、上記の数式(1)において、熱可塑性重合体組成物のシクロヘキサン不溶分重量( $W_c$ )および熱可塑性重合体組成物の重量( $W_u$ )は次のようにして求められる。

すなわち、熱可塑性重合体組成物が予め架橋してあるゴム架橋物(B)をブロック共重合体(A)にそのまま混合して製造したものである場合、および熱可塑性重合体組成物が、ブロック共重合体(A)に架橋していないゴムを混合して、両者の溶融混合と同時にゴムを動的に架橋して得られたものである場合のいずれの場合においても、所定量の熱可塑性重合体組成物の重量を $W_u$ (g)として測定し、次いでその $W_u$ (g)の熱可塑性重合体組成物をシクロヘキサン中に入れて温度80℃に12時間保った後、シクロヘキサン不溶分を濾別、乾燥し、乾燥したシクロヘ



キサン不溶分の重量を測定して熱可塑性重合体組成物のシクロヘキサン不溶分重量 ( $W_c$ ) (g) として、上記の数式 (1) から熱可塑性重合体組成物のゲル量 (%) を求める。

5

ゴムの架橋をブロック共重合体 (A) との熔融混合と同時に動的に行う上記した後者の場合においても、一般に、ブロック共重合体 (A) はその良溶媒であるシクロヘキサンにほぼ完全に溶解するので、ゴムを予め架橋してゴム架橋物 (B) を調製してからブロック共重合体 (A) と混合する上記した前者の場合と同様に、上記の数式 (1) によって、熱可塑性重合体組成物のゲル量がほぼ正確に求められる。

10

そして、上記した前者の場合および後者の場合のいずれの場合も、ゴムの架橋反応の途中で適宜そのゲル量を測定することによって、ゴムの架橋の進行度合いを調べながら、ゴムの架橋が十分に行われるように調整することができる。

15

また、本発明の熱可塑性重合体組成物は、透過型電子顕微鏡でその相形態 (モルフォロジー) を観察したときに、

(a) ブロック共重合体 (A) の連続相中にゴム架橋物 (B) が分散している相形態を有しているか；または

(b) ブロック共重合体 (A) とゴム架橋物 (B) が共連続相をなす相形態を有している；

20

ようにすることが好ましい。

そして、上記 (a) の相形態は、一般にブロック共重合体 (A) の比率が多い重合体組成物において形成され、一方上記 (b) の相形態は、一般にゴム架橋物 (B) の比率の多い重合体組成物において形成される。

25

なお、本明細書でいう「ブロック共重合体 (A) とゴム架橋物 (B) が共連続相をなす」とは、ブロック共重合体 (A) の連続相中にゴム架橋物 (B) が島状に分散した状態 (点在した状態) になっていたり又は

逆にゴム架橋物（Ｂ）の連続相中にブロック共重合体（Ａ）が島状に分散した状態（点在した状態）になっておらずに、ブロック共重合体（Ａ）とゴム架橋物（Ｂ）とが連続した境界（線）を形成して存在している相形態をいう。

- 5       熱可塑性重合体組成物が、上記（ａ）または（ｂ）の相形態を有していると、重合体組成物の成形性が良好になり、圧縮永久歪みおよび圧縮永久伸びの小さい成形品が製造できる。その際に、ゴム架橋物（Ｂ）の粒子径が好ましくは $10\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1\sim 5\mu\text{m}$ の場合に、特に優れた前記の諸特性を  
10       有する成形品を得ることができる。

一方、上記（ａ）および（ｂ）の相形態とは異なり、ゴム架橋物（Ｂ）の連続相中にブロック共重合体（Ａ）が分散しているような相形態の場合は重合体組成物の熔融流動性が低下して、熔融成形品により得られる成形品の物性の低下が生じ易い。

- 15       熱可塑性重合体組成物における相形態は、熱可塑性重合体組成物におけるブロック共重合体（Ａ）、ゴム架橋物（Ｂ）、架橋剤、添加剤などの成分の含有量、熱可塑性重合体組成物を調製する際の熔融混合方法や熔融混合条件などによって影響を受ける。例えば、ゴム架橋物（Ｂ）の含有量の変化による相形態の変化は連続的に生じ、上記（ａ）の相形態  
20       から上記（ｂ）の相形態への明確な転移点を見出すのはかなり困難な場合が多い。したがって、上記した点を種々調節して、上記した（ａ）または（ｂ）のいずれかの相形態になるようにして重合体組成物の調製を行うことが好ましい。

- 25       本発明の熱可塑性重合体組成物は、成形性や柔軟性を更に向上させるために、必要に応じて軟化剤を含有していてもよい。本発明で用い得る軟化剤としては、例えば、ゴムの加工の際に加工性の改善、増量効果、

充填剤の分散性の改善などの目的で用いられているエキステンダー油（すなわちパラフィン系、ナフテン系、芳香族系に分類されている高沸点石油成分）、液状ポリイソブテンなどを挙げることができる。軟化剤を用いる場合は、ブロック共重合体（A）とゴム架橋物（B）の合計重量100重量部に対して、軟化剤を10～300重量部の割合で用いるのが好ましく、20～150重量部の割合で用いるのがより好ましい。軟化剤の添加時期は特に制限されないが、ブロック共重合体（A）とゴム架橋物（B）の熔融混合時に同時に混合することが好ましい。

また、本発明の熱可塑性重合体組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で必要に応じて無機充填剤を含有していてもよい。無機充填剤を含有させるとその増量効果により製品コストの低下をはかることができ、また場合によっては重合体組成物の品質の向上に機能する場合もある。無機充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、カーボンブラック（チャンネルブラック、フェーネスブラックなど）、タルク、水酸化マグネシウム、マイカ、硫酸バリウム、天然ケイ酸、ホワイトカーボン、酸化チタンなどを挙げることができ、これらの無機充填剤は単独で使用してもまたは2種以上を併用してもよい。本発明の熱可塑性重合体組成物に無機充填剤を含有させる場合は、ブロック共重合体（A）およびゴム架橋物（B）の合計重量100重量部に対して、無機充填剤を300重量部以下の割合で用いることが好ましく、20～200重量部の割合で用いるのがより好ましい。

更に、本発明の熱可塑性重合体組成物は、成形性、耐油性、力学的特性などを向上させる目的でオレフィン系樹脂を含有していてもよい。オレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリ（1-ブテン）、ポリ（4-メチル-1-ペンテン）などのような $\alpha$ -オレフィンの単独重合体、エチレンと $\alpha$ -オ

レフィンの1種または2種以上との共重合体、エチレンおよび／または  
 $\alpha$ -オレフィンを主成分としそれとビニルエステル、不飽和カルボン酸  
またはその誘導体との共重合体などを挙げることができ、これらのオレ  
フィン系樹脂は単独で使用しても、または2種以上使用してもよい。本  
5 発明の熱可塑性重合体組成物にオレフィン系樹脂を含有させる場合は、  
ブロック共重合体(A)とゴム架橋物(B)の合計重量100重量部に  
対して、オレフィン系樹脂を200重量部以下の割合で用いることが好  
ましく、5～100重量部の割合で用いることがより好ましい。

また、本発明の熱可塑性重合体組成物は、本発明の効果を阻害しない  
10 範囲において、必要に応じて、顔料、着色剤、難燃剤、紫外線吸収剤、  
酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、シリコンオイルなどの離型剤などの  
ような他の添加剤の1種または2種以上を含有していてもよい。

本発明の熱可塑性重合体組成物の製造方法は特に制限されず、ブロッ  
ク共重合体(A)、ゴム架橋物(B)および場合により用いられる上記  
15 した成分が均一に混合され得る方法であればいずれも採用でき、特に、  
上記した(a)または(b)の相形態を形成し得る製造方法が好ましく  
用いられる。

限定されるものではないが、予めゴム架橋物(B)を製造しておき、  
そのゴム架橋物(B)をブロック共重合体(A)と混合して本発明の熱  
20 可塑性重合体組成物を調製する場合は、以下に例示する方法が好ましく  
採用される。

例えば、上記したゴムに架橋剤を加えてゴム架橋物の製造に通常用い  
られている混練機などを使用して適当な温度で十分に混練し、得られた  
混練物をプレス機などを用いて適当な架橋温度および架橋時間を採用し  
25 て架橋反応を進行させた後、液体窒素などで冷却後、粉碎してゴム架橋  
物(B)を得て、そのゴム架橋物(B)をブロック共重合体(A)と溶

融混合することによって本発明の熱可塑性重合体組成物を製造することができる。

5       その際に、ゴム架橋物（B）とブロック共重合体（A）の熔融混合法としては、熱可塑性の重合体組成物の製造に従来使用されている既知の方法のいずれもが採用でき、例えば単軸押出機、二軸押出機、バンパリーミキサー、その他の熔融混練装置を用いて行うことができ、また熔融混練温度は150～250℃程度にしておくのが好ましい。それにより得られる熱可塑性重合体組成物は、必要に応じて更にペレットやその他の形態にしておくことができる。

10       また、ブロック共重合体（A）とゴムとの熔融混合と同時にゴムを動的に架橋してゴム架橋物（B）にして本発明の熱可塑性重合体組成物を製造する場合は、以下に例示する方法によって好ましく行うことができる。

15       例えば、ブラベンダー、バンパリーミキサー、ニーダー、ロールなどのような密閉式混練装置またはバッチ式混練装置を用いて本発明の熱可塑性重合体組成物を製造する場合は、架橋剤以外のすべての成分を予め混合し均一になるまで熔融混練し、次いでそれに架橋剤を添加して架橋反応が十分に行われた時点で熔融混練を停止する方法を採用することができる。その際に、架橋剤添加後の熔融混練時間は、混練機のモーター  
20       のトルク値および電流値が架橋剤添加後に顕著に上昇して最大値を示した後、再び低下するのを確認し、その後該トルク値および電流値が一定の値で安定するまで混練を続けることがゴムを十分に架橋させる上で望ましい。

25       また、単軸押出機や二軸押出機などのような連続式の熔融混練装置を用いて本発明の熱可塑性重合体組成物を製造する場合は、架橋剤以外のすべての成分を予め押出機などの熔融混練装置によって熔融混練した後

にペレット化し、そのペレットに架橋剤をドライブレンドした後更に押  
出機などの熔融混練装置で熔融混練してゴムを動的に架橋してブロック  
共重合体（A）とゴム架橋物（B）を含む熱可塑性重合体組成物を製造  
する方法；架橋剤以外のすべての成分を押出機などの熔融混練装置で溶  
5 融混練し、そこに押出機のシリンダーの途中から架橋剤を添加して更に  
熔融混練してゴムを動的に架橋してブロック共重合体（A）とゴム架橋  
物（B）を含む熱可塑性重合体組成物を製造する方法などを採用するこ  
とができる。

熔融混練と同時に動的に架橋を行う上記した方法を行うに当たっては、  
10 150～250℃の温度が好ましく採用される。

本発明の重合体組成物は、熱可塑性であり、熱可塑性の重合体組成物  
に対して一般に採用されている成形方法および成形装置を用いて成形す  
ることができ、例えば、射出成形、押出成形、プレス成形、ブロー成形  
などによって熔融成形することによって、任意の形状や寸法を有する種  
15 々の成形品や製品を製造することができる。

特に、本発明の熱可塑性重合体組成物はその優れた成形加工性、ガス  
バリアー性、耐圧縮永久歪み性、密封性、封止性、柔軟性、力学的特性、  
耐油性、安全性、衛生性などの特性を活かして、バンド、グリップなど  
のような汎用の成形品、シール材、パッキング材、ガスケットなどの密  
20 封用材などの製造に有効に使用することができる。

特に、本発明の熱可塑性重合体組成物は、医療用器具用の密封用材、  
例えば、医薬容器の栓体、シリンジ用ガスケット、減圧採血管用のシー  
ル材またはパッキング材、食品を扱う分野での密封用材（例えば食品製  
造装置や食品保存及び／又は収納用の容器用の各種密封材）として極め  
25 て有効に使用することができる。その際の密封用材の形状や構造、大き  
さなどは、それぞれの用途などに応じて適宜設計することができる。

## 実施例

以下に実施例などにより本発明について具体的に説明するが、本発明はそれにより何ら限定されない。以下の例において、重合体組成物のゲル量、重合体組成物の相形態(モルフォロジー)、成形性、重合体組成物から得られる成形品の表面硬度、引張破断強度、引張破断伸び、100%モジュラス、永久伸び、圧縮永久歪みおよびガス透過性の測定または評価は次のようにして行った。さらに、重合体組成物から得られた栓体の液漏れ性、コアリング性能および針刺し後の液漏れ性の評価、並びに重合体組成物から得られたシリンジ用ガスケットの泡立ち性、 $\Delta pH$ 、 $\Delta$ 過マンガン酸カリウム消費量および蒸発残留物量の試験または測定は以下のようにして行った。

## (1) 重合体組成物のゲル量：

重合体組成物 1 g ( $W_u$ ) をシクロヘキサン 500 ml 中に入れて、80℃で12時間加熱攪拌した後、ガラスフィルター (G4：平均孔径 5~10  $\mu$ ) を用いて不溶物を濾別して60℃で真空乾燥した。乾燥後の不溶物の重量 ( $W_c$ ) (g) を測定して、重合体組成物の重量 ( $W_u$ ) に対する不溶物の重量 ( $W_c$ ) (g) から、上記した数式 (1) によって重合体組成物のゲル量 (%) を求めた。

## (2) 重合体組成物における相形態 (モルフォロジー)：

重合体組成物のペレットから、ミクロトーム (RESFHERT JUNG 製「FCS」) を用いて薄切片を切り出し、それを  $RuO_4$  で染色した後、透過型電子顕微鏡 (日立製作所製「H-7100FA」) を用いて、その相形態を観察した。

## (3) 重合体組成物の成形性：

重合体組成物を用いて、温度 200℃、プレス圧力 100 kg/cm<sup>2</sup> の条件下にプレス成形を行って、縦×横×厚さ = 20 cm×20 cm×

1 mmのシート状成形品を作製し、その際の重合体組成物の流動性および表面状態を目視により観察して、下記の表1に示す評価基準にしたがって評価した。

表 1

[成形性の評価基準]

5

10

- 
- ：溶融した重合体組成物の流動性が良好で、プレス金型と同じ形状及び寸法の成形品が得られ、しかも成形品の表面が平滑である。
- △：溶融した重合体組成物の流動性が良好で、プレス金型とほぼ同じ形状及び寸法の成形品が得られるが、成形品の表面が平滑でない。
- ×：溶融した重合体組成物の粘度が高くて流動性が悪く、プレス金型と同じ形状および寸法の成形品が得られない。
- 

15

## (4) 表面硬度：

重合体組成物を用いて、温度200℃、プレス圧力100 kg/cm<sup>2</sup>の条件下にプレス成形を行って、縦×横×厚さ=20 cm×20 cm×1 mmのシート状成形品を作製し、その表面硬度をJIS-K6301に準じて測定した。

20

## (5) 引張破断強度、引張破断伸び、100%モジュラス及び永久伸び：

重合体組成物を用いて、温度200℃、プレス圧力100 kg/cm<sup>2</sup>の条件下にプレス成形を行って、縦×横×厚さ=20 cm×20 cm×1 mmのシート状成形品を作製し、そのシート状成形品から3号形ダンベル試験片を打ち抜き型により打ち抜いて作製し、そのダンベル試験片を用いて、JIS-K6301に準じて、引張破断強度、引張破断伸び、100%モジュラスおよび永久伸びを測定した。

25



## (6) 圧縮永久歪み：

重合体組成物を用いて、温度 $200^{\circ}\text{C}$ 、プレス圧力 $100\text{ kg/cm}^2$ の条件下にプレス成形を行って縦 $\times$ 横 $\times$ 厚さ $=20\text{ cm}\times20\text{ cm}\times1\text{ mm}$ のシート状成形品を作製し、そのシート状成形品を用いて、JIS  
5 -K6301に準じて、温度 $70^{\circ}\text{C}$ 、圧縮変形量25%の条件下に22時間放置した時の圧縮変形歪みを測定した。

## (7) ガス透過性：

重合体組成物を用いて、温度 $200^{\circ}\text{C}$ 、プレス圧力 $100\text{ kg/cm}^2$ の条件下にプレス成形して厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のフィルムを作製し、そのフィルムを用いて、ガス透過性試験装置(柳本株式会社製「GTR-10」)  
10 を使用して、酸素ガスの透過係数をASTM D3985に準じて測定して、ガス透過性の評価を行った。

## (8) 栓体の性能評価：

## (i) 耐液漏れ性：

15 重合体組成物を用いて、溶融温度 $200^{\circ}\text{C}$ 、プレス圧力 $100\text{ kg/cm}^2$ の条件下にプレス成形を行って、直径 $\times$ 長さ $=2\text{ cm}\times2\text{ cm}$ の円柱状の栓体を製造した。内容積 $500\text{ ml}$ の透明なガラス製のボトルに水 $500\text{ ml}$ を充填した後、ボトルの口部に栓体を差し込んで密封し、加圧釜に入れて $120^{\circ}\text{C}$ で60分間加熱した後取り出して、ボトルの口  
20 部における液漏れの有無を目視で観察した。

## (ii) コアリング性：

上記の(i)と同様にして直径 $\times$ 長さ $=2\text{ cm}\times2\text{ cm}$ の円柱状の栓体を製造した。上記の(i)で用いたのと同じ透明なガラス製のボトルに水 $500\text{ ml}$ を充填した後、ボトルの口部に栓体を差し込んで密封し、  
25 さらにその上にアルミキャップを巻き締めて被せ、アルミキャップの中央部分を取り除いて、栓体の中央より標準注射針(22G)を差し込み

場所をずらせて10回貫通させて、注射針の貫通によって栓体から切り離されて水中に浮いている重合体組成物細片の数を数えてコアリング性の評価を行った。このコアリング性の評価においては、水中に浮いている重合体組成物細片の数が少ないほどコアリング性が良好である。

5 (iii) 針刺し後の液漏れ性：

上記の(i)と同様にして直径×長さ=2cm×2cmの円柱状の栓体を製造した。上記の(i)で用いたのと同じ透明なガラス製のボトルに水500mlを充填した後、ボトルの口部に栓体を差し込んで密封し、栓体の表面外側から注射針(22G)を刺し、それとは別にエアー針を  
10 栓体に刺して、ボトルを倒立させ、ボトル内の水が150mlになるまで注射針を通してボトル内の水を外部に流出させ、次いで注射針を抜いて、その際に水の流出の有無を目視により観察して、針刺し後の液漏れ性の評価を行った。この針刺し後の液漏れ性の評価においては、注射針を抜いた時や後に水の流出がないことが、栓体の針刺し後のシール性が  
15 良好であることを示す。

(9) シリンジ用ガスケットの性能評価：

重合体組成物を用いて、温度200℃、プレス圧力100kg/cm<sup>2</sup>の条件下にプレス成形を行って、第1図の符号1で示す形状(断面図)のシリンジ用ガスケットを製造し、これを操作棒(ピストン棒)2の先端に図1に示すようにして固定して、シリンジ(注射器)の外筒(容量  
20 10ml、平均内径15.5mm、ポリプロピレン製)(図示せず)の内側に挿入した。前記のようにして作製したシリンジを使用して、第12改定日本薬局方「輸液用ゴム栓試験法」に記載されている溶出物試験法に従って、泡立ち性、ΔpH、Δ過マンガン酸カリウム消費量および蒸  
25 発残留物量の試験または測定を行った。

(i) 泡立ち性：この泡立ち性試験では、消泡時間が短いほど耐泡立ち

性が良好であることを示し、泡立ち性が3分以内であればシリンジ用ガスケットとして合格であることを示す。

- (ii)  $\Delta pH$  : この試験では、 $\Delta pH$ の値が小さいほどシリンジ用ガスケット1からの溶出物が少なく安全性が高いことを示し、 $\Delta pH$ が±1.0以下であれば医療用のシリンジ用ガスケットとして合格である。

- (iii)  $\Delta$ 過マンガン酸カリウム消費量 : この試験では、 $\Delta$ 過マンガン酸カリウム消費量の値が少ないほどシリンジ用ガスケット1からの溶出物が少なく安全性が高いことを示し、 $\Delta$ 過マンガン酸カリウム消費量の値が2.0ml以下であれば医療用のシリンジ用ガスケットとして合格である。

- (iv) 蒸発残留物量 : この試験では、蒸発残留物量が少ないほどシリンジ用ガスケット1からの溶出物が少なく安全性が高いことを示し、蒸発残留物量の値が2.0mgであれば医療用のシリンジ用ガスケットとして合格である。

- また、以下の実施例および比較例で用いた材料の略号とその具体的な内容は次のとおりである。

(1) SIBS :

- ポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレントリブロック共重合体 [数平均分子量=34000、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 1.1、スチレン単位含有量=30重量%]

(2) H-SIPS :

- ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレントリブロック共重合体の水素添加物 [数平均分子量=40000、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) = 1.1、スチレン単位含有量=30重量%、イソプレン単位の水添率95% (水素添加前のポリイソブレンブロックにおける1,4-結合量92%、3,4-結合量8%)]

## (3) IIR (1) :

イソブチレン・イソプレン共重合体ゴム [不飽和度低、ムーニー粘度  
= 45 (ML 1+4 (100°C)) ; 日本合成ゴム株式会社製「JSR  
Butyl 065」]

## 5 (4) IIR (2) :

イソブチレン・イソプレン共重合体ゴム [不飽和度中、ムーニー粘度  
= 51 (ML 1+8 (125°C)) ; 日本合成ゴム株式会社製「JSR  
Butyl 268」]

## (5) IIR (3) :

10 イソブチレン・イソプレン共重合体ゴム [不飽和度高、ムーニー粘度  
= 47 (ML 1+4 (100°C)) ; 日本合成ゴム株式会社製「JSR  
Butyl 365」]

## (6) Br-IIR :

15 臭素化イソブチレン・イソプレン共重合体ゴム (臭素含有量 = 2%、  
; ムーニー粘度 = 46 (ML 1+8 (125°C)) ; 日本合成ゴム株式  
会社製「JSR Bromo Butyl 2244」]

## (7) EPDM :

エチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴム [ムーニー粘度 = 42  
(ML 1+4 (100°C))、ヨウ素価 = 15 ; 日本合成ゴム株式  
20 製「EP 22」]

## (8) SBR :

スチレン・ブタジエン共重合体ゴム [スチレン含有量 = 24 重量%、  
ムーニー粘度 = 32 (ML 1+4 (100°C))、日本合成ゴム株式  
会社製「JSR SL556」]

## 25 (9) Br-APH :

反応型臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド化合物 (比重 =

1.06~1.08、軟化点=75~95℃、田岡化学株式会社製「タッキーロール250-1」)

(10) ZnO:

酸化亜鉛(白水化学工業株式会社製「亜鉛筆1号」)

5 《実施例1》

(1) ポリスチレン-ポリイソブチレン-ポリスチレントリブロック共重合体(SIBS)のペレットとイソブチレン・イソプレン共重合体ゴム[IIR(1)]のペレットを20:80の重量比でドライブレンドし、このブレンド物100重量部にZnO 4.0重量部およびステアリン酸0.8重量部を添加して、二軸押出機(プラスチック工業研究所製「BT-30」)を用いて、シリンダー温度170℃、スクリュウ回転数150rpmで熔融混練した後ペレット化してペレットを製造した。

(2) 上記(1)で得られたペレット100重量部に反応型臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド化合物(Br-APH)8重量部をドライブレンドした後、前記と同じ二軸押出機を使用して前記と同じ温度で熔融混練した後ペレット化して重合体組成物のペレットを製造した。

(3) 上記(2)で得られた重合体組成物のペレットを用いて、重合体組成物に含有されているゴム架橋物(B)のゲル量および重合体組成物の相形態(モルフォロジー)を上記した方法でそれぞれ測定および観察したところ、下記の表2に示すとおりであった。

(4) また、上記(3)で得られた重合体組成物のペレットを用いて、物性試験用のシート、フィルム、栓体およびシリンジ用ガスケットのそれぞれを上記した方法でプレス成形により製造して、成形性、成形品の表面硬度、引張破断強度、引張破断伸び、100%モジュラス、永久伸び、圧縮永久歪みおよびガス透過性、栓体の耐液漏れ性、コアリング性能および針刺し後の液漏れ性、並びにシリンジ用ガスケットの泡立ち性、

$\Delta p H$ 、 $\Delta$ 過マンガン酸カリウム消費量および蒸発残留物量の試験または測定を上記した方法で行った。その結果を、下記の表 2 に示す。

《実施例 2》

(1) 実施例 1 の (1) において、ポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレントリブロック共重合体 (S I B S) のペレットとイソブチレン・イソプレン共重合体ゴム [I I R (1)] のペレットとのドライブレンド比を 50 : 50 (重量比) に変え、ZnO の添加量を 2.5 重量部に変え、そしてステアリン酸の添加量を 0.5 重量部に変え、さらに実施例 1 の (2) において反応型臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド化合物 (Br-A PH) のブレンド量を 5 重量部に変えた以外は、実施例 1 の (1) および (2) におけるのと同様の操作を行って重合体組成物のペレットを製造した。

(2) 上記 (1) で得られた重合体組成物のペレットを用いて、重合体組成物に含有されているゴム架橋物 (B) のゲル量および重合体組成物の相形態 (モルフォロジー) の測定または観察を上記した方法で行った。また、上記 (1) で得られた重合体組成物のペレットを用いて実施例 1 の (4) におけるのと同様にして、各種物性試験を上記した方法で行った。その結果を下記の表 2 に示す。

《実施例 3》

(1) 実施例 1 の (1) において、ポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレントリブロック共重合体 (S I B S) のペレットとイソブチレン・イソプレン共重合体ゴム [I I R (1)] のペレットとのドライブレンド比を 80 : 20 (重量比) に変え、ZnO の添加量を 1.0 重量部に変え、そしてステアリン酸の添加量を 0.2 重量部に変え、さらに実施例 1 の (2) において反応型臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド化合物 (Br-A PH) のブレンド量を 2 重量部に変えた以

外は、実施例 1 の (1) および (2) におけるのと同様の操作を行って重合体組成物のペレットを製造した。

(2) 上記 (1) で得られた重合体組成物のペレットを用いて、重合体組成物に含有されているゴム架橋物 (B) のゲル量および重合体組成物の相形態 (モルフォロジー) の測定または観察を上記した方法で行った。また、上記 (1) で得られた重合体組成物のペレットを用いて実施例 1 の (4) におけるのと同様に、各種物性試験を上記した方法で行った。その結果を下記の表 2 に示す。

#### 《実施例 4》

(1) ポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレントリブロック共重合体 (S I B S) のペレットとイソブチレン・イソプレン共重合体ゴム [I I R (1)] のペレットを 50 : 50 の重量比でドライブレンドし、このブレンド物 100 重量部に ZnO 1.5 重量部およびステアリン酸 0.5 重量部を添加して、実施例 1 の (1) におけるのと同様にして熔融混練・ペレット化を行ってペレットを製造した。

(2) 上記 (1) で得られたペレット 100 重量部にテトラメチルチウラムジスルフィド 0.5 重量部および硫黄 1 重量部をドライブレンドし、実施例 1 の (2) におけるのと同様にして熔融混練・ペレット化して重合体組成物のペレットを製造した。

(3) 上記 (2) で得られた重合体組成物のペレットを用いて、重合体組成物に含有されているゴム架橋物 (B) のゲル量および重合体組成物の相形態 (モルフォロジー) の測定または観察を上記した方法で行った。また、上記 (2) で得られた重合体組成物のペレットを用いて実施例 1 の (4) におけるのと同様に、各種物性試験を上記した方法で行った。その結果を下記の表 2 に示す。

#### 《実施例 5》

(1) ポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレントリブロック共重合体 (SIBS) のペレットとイソブチレン・イソプレン共重合体ゴム [IIR (2)] のペレットを 50 : 50 の重量比でドライブレンドし、このブレンド物 100 重量部に ZnO 2.5 重量部およびステアリン酸 0.5 重量部を添加して、実施例 1 の (1) におけるのと同様に  
5 して溶融混練・ペレット化を行ってペレットを製造した。

(2) 上記 (1) で得られたペレット 100 重量部に反応型臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド化合物 (Br-A PH) 5 重量部をドライブレンドし、実施例 1 の (2) におけるのと同様にして溶融混練・  
10 ペレット化して重合体組成物のペレットを製造した。

(3) 上記 (2) で得られた重合体組成物のペレットを用いて、重合体組成物に含有されているゴム架橋物 (B) のゲル量および重合体組成物の相形態 (モルフォロジー) の測定または観察を上記した方法で行った。また、上記 (2) で得られた重合体組成物のペレットを用いて実施  
15 例 1 の (4) におけるのと同様にして、各種物性試験を上記した方法で行った。その結果を下記の表 3 に示す。

#### 《実施例 6》

(1) イソブチレン・イソプレン共重合体ゴム [IIR (2)] 50 重量部の代わりに、イソブチレン・イソプレン共重合体ゴム [IIR (3)]  
20 50 重量部を用いた以外は、実施例 5 の (1) および (2) におけるのと全く同様にして、重合体組成物のペレットを製造した。

(2) 上記 (1) で得られた重合体組成物のペレットを用いて、重合体組成物に含有されているゴム架橋物 (B) のゲル量および重合体組成物の相形態 (モルフォロジー) の測定または観察を上記した方法で行った。また、上記 (1) で得られた重合体組成物のペレットを用いて実施  
25 例 1 の (4) におけるのと同様にして、各種物性試験を上記した方法で



行った。その結果を下記の表 3 に示す。

《実施例 7》

(1) イソブチレン・イソプレン共重合体ゴム [IIR (2)] 50  
重量部の代わりに、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴム (EP  
5 DM) 50 重量部を用いた以外は、実施例 5 の (1) および (2) にお  
けるのと全く同様にして、重合体組成物のペレットを製造した。

(2) 上記 (1) で得られた重合体組成物のペレットを用いて、重合  
体組成物に含有されているゴム架橋物 (B) のゲル量および重合体組成  
物の相形態 (モルフォロジー) の測定または観察を上記した方法で行っ  
10 た。また、上記 (1) で得られた重合体組成物のペレットを用いて実施  
例 1 の (4) におけるのと同様にして、各種物性試験を上記した方法で  
行った。その結果を下記の表 3 に示す。

《実施例 8》

(1) ポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレントリブロック  
15 共重合体 (SIBS) のペレットと臭素化イソブチレン・イソプレン共  
重合体ゴム (Br-IIR) のペレットを 50 : 50 の重量比でドライ  
ブレンドし、このブレンド物 100 重量部にステアリン酸 0.5 重量部  
を添加して、実施例 1 の (1) におけるのと同様にして熔融混練・ペレ  
ット化を行ってペレットを製造した。

20 (2) 上記 (1) で得られたペレット 100 重量部に、ZnO 2.5 重  
量部をドライブレンドし、実施例 1 の (2) におけるのと同様にして溶  
融混練・ペレット化して重合体組成物のペレットを製造した。

(3) 上記 (2) で得られた重合体組成物のペレットを用いて、重合  
体組成物に含有されているゴム架橋物 (B) のゲル量および重合体組成  
25 物の相形態 (モルフォロジー) の測定または観察を上記した方法で行っ  
た。また、上記 (2) で得られた重合体組成物のペレットを用いて実施

例 1 の (4) におけるのと同様にして、各種物性試験を上記した方法で行った。その結果を下記の表 3 に示す。

《実施例 9》

5 (1) ポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレントリブロック共重合体 (SIBS) のペレットとスチレン・ブタジエン共重合体ゴム (SBR) のペレットを 50 : 50 の重量比でドライブレンドし、このブレンド物 100 重量部に ZnO 1.5 重量部およびステアリン酸 0.5 重量部を添加して、実施例 1 の (1) におけるのと同様にして熔融混練・ペレット化を行ってペレットを製造した。

10 (2) 上記 (1) で得られたペレット 100 重量部にテトラメチルチウラムジスルフィド 0.5 重量部および硫黄 1 重量部をドライブレンドし、実施例 1 の (2) におけるのと同様にして熔融混練・ペレット化して重合体組成物のペレットを製造した。

15 (3) 上記 (2) で得られた重合体組成物のペレットを用いて、重合体組成物に含有されているゴム架橋物 (B) のゲル量および重合体組成物の相形態 (モルフォロジー) の測定または観察を上記した方法で行った。また、上記 (2) で得られた重合体組成物のペレットを用いて実施例 1 の (4) におけるのと同様にして、各種物性試験を上記した方法で行った。その結果を下記の表 3 に示す。

20 《実施例 10》

実施例 6 で得られたペレットを用い、射出成形機 (日精樹脂工業株式会社製「FS-80」) を使用して、シリンダー温度 200℃および金型温度 40℃の条件下で、各種物性試験片を作製し、実施例 1 の (4) と同様にして測定または試験を行った。その結果を下記の表 3 に示す。

25 《比較例 1》

ポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレントリブロック共重合

体（SIBS）のペレットを単独で用いて、物性試験用のシート、フィルム、栓体およびシリンジ用ガスケットのそれぞれを上記した方法でプレス成形により製造して、成形性、成形品の表面硬度、引張破断強度、引張破断伸び、100%モジュラス、永久伸び、圧縮永久歪みおよびガス透過性、栓体の耐液漏れ性、コアリング性能および針刺し後の液漏れ性、並びにシリンジ用ガスケットの泡立ち性、 $\Delta pH$ 、 $\Delta$ 過マンガン酸カリウム消費量および蒸発残留物量の試験または測定を上記した方法で行った。その結果を、下記の表4に示す。

《比較例2》

10      イソブチレン・イソプレン共重合体ゴム [IIR (1)] 100重量部に、反応型臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド化合物 (Br-A PH) 10重量部、ZnO 5重量部およびステアリン酸1重量部を添加して、コール混練機（入江商会製「7700型」）で温度170℃で均一混合した。得られた混練物を用いて、物性試験用のシート、フィルム、栓体およびシリンジ用ガスケットのそれぞれを上記した方法でプレス成形により製造して（但し170℃のプレス温度を採用してそれぞれの成形品が十分に架橋されるまで加熱プレスを行った）、成形性、成形品の表面硬度、引張破断強度、引張破断伸び、100%モジュラス、永久伸び、圧縮永久歪みおよびガス透過性、栓体の耐液漏れ性、コアリング性能および針刺し後の液漏れ性、並びにシリンジ用ガスケットの泡立ち性、 $\Delta pH$ 、 $\Delta$ 過マンガン酸カリウム消費量および蒸発残留物量の試験または測定を上記した方法で行った。その結果を、下記の表4に示す。

《比較例3》

25      (1) ポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレントリブロック共重合体 (SIBS) のペレットとイソブチレン・イソプレン共重合体

ゴム [IIR (1)] のペレットを 50 : 50 の重量比でドライブレンドし、このブレンド物に架橋剤を加えることなくそのまま用いて実施例 1 の (1) におけるのと同様にして熔融混練・ペレット化して、重合体組成物のペレットを製造した。

- 5      (2)    上記 (1) で得られた重合体組成物のペレットを用いて、重合体組成物に含有されているゴム架橋物 (B) のゲル量および重合体組成物の相形態 (モルフォロジー) の測定または観察を上記した方法で行った。また、上記 (1) で得られた重合体組成物のペレットを用いて実施例 1 の (4) におけるのと同様にして、各種物性試験を上記した方法で行った。その結果を下記の表 4 に示す。

《比較例 4》

- 15      (1)    実施例 1 の (1) において、ポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレントリブロック共重合体 (SIBS) のペレットとイソブチレン・イソブレン共重合体ゴム [IIR (1)] のペレットとのドライブレンド比を 5 : 95 (重量比) に変え、ZnO の添加量を 4.75 重量部に変え、そしてステアリン酸の添加量を 0.95 重量部に変え、さらに実施例 1 の (2) において反応型臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド化合物 (Br-APH) のブレンド量を 9.5 重量部に変えた以外は、実施例 1 の (1) および (2) におけるのと同様の操作を行って重合体組成物のペレットを製造した。

- 20      (2)    上記 (1) で得られた重合体組成物のペレットを用いて、重合体組成物に含有されているゴム架橋物 (B) のゲル量および重合体組成物の相形態 (モルフォロジー) の測定または観察を上記した方法で行った。また、上記 (1) で得られた重合体組成物のペレットを用いて実施例 1 の (4) におけるのと同様にして、各種物性試験を上記した方法で行った。その結果を下記の表 4 に示す。

## 《比較例 5》

(1) 実施例 1 の (1) において、ポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレントリブロック共重合体 (S I B S) のペレットとイソブチレン・イソプレン共重合体ゴム [I I R (1)] のペレットとのドライブレンド比を 95 : 5 (重量比) に変え、ZnO の添加量を 0.25 重量部に変え、そしてステアリン酸の添加量を 0.05 重量部に変え、さらに実施例 1 の (2) において反応型臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド化合物 (Br-APH) のブレンド量を 0.5 重量部に変えた以外は、実施例 1 の (1) および (2) におけるのと同様の操作を行って重合体組成物のペレットを製造した。

(2) 上記 (1) で得られた重合体組成物のペレットを用いて、重合体組成物に含有されているゴム架橋物 (B) のゲル量および重合体組成物の相形態 (モルフォロジー) の測定または観察を上記した方法で行った。また、上記 (1) で得られた重合体組成物のペレットを用いて実施例 1 の (4) におけるのと同様にして、各種物性試験を上記した方法で行った。その結果を下記の表 4 に示す。

## 《比較例 6》

(1) ポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレントリブロック共重合体の水素添加物 (H-S I P S) のペレットとイソブチレン・イソプレン共重合体ゴム [I I R (1)] のペレットを 50 : 50 の重量比でドライブレンドし、このブレンド物 100 重量部に ZnO 2.5 重量部およびステアリン酸 0.5 重量部を添加して、実施例 1 の (1) におけるのと同様にして熔融混練・ペレット化を行ってペレットを製造した。

(2) 上記 (1) で得られたペレット 100 重量部に反応型臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド化合物 (Br-APH) 5 重量部をドライブレンドし、実施例 1 の (2) におけるのと同様にして熔融混練・

ペレット化して重合体組成物のペレットを製造した。

(3) 上記(2)で得られた重合体組成物のペレットを用いて、重合体組成物に含有されているゴム架橋物(B)のゲル量および重合体組成物の相形態(モルフォロジー)の測定または観察を上記した方法で行った。また、上記(2)で得られた重合体組成物のペレットを用いて実施例1の(4)におけるのと同様にして、各種物性試験を上記した方法で行った。その結果を下記の表4に示す。

《比較例7》

ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレントリブロック共重合体(SIBS)のペレットとイソブチレン・イソプレン共重合体ゴム[IIR(1)]のペレットを60:40の重量比でドライブレンドし、このブレンド物100重量部をシクロヘキサンに溶解させた。このシクロヘキサン溶液にZnO 2.5重量部、ステアリン酸0.5重量部および反応型臭素化アルキルフェノールホルムアルデヒド化合物(Br-A-PH) 5重量部を添加して混合溶解した後、シクロヘキサンを完全に蒸発除去した。得られた混合物を窒素雰囲気下に170℃において20分間放置して、静的にゴム成分を架橋させた。これにより得られた重合体組成物を用いて物性試験用のシートをプレス成形によって製造しようと試みたが、熱可塑性を示さず、成形性に乏しく、物性試験用試験片を得ることができなかった。

なお、前記架橋後の重合体組成物の相形態を観察したところ、ブロック共重合体(SIBS)がゴム架橋物の連続相中に分散している状態であった。

表 2

|                            | 実施例<br>1 | 実施例<br>2   | 実施例<br>3   | 実施例<br>4   |
|----------------------------|----------|------------|------------|------------|
| <b>【重合体組成物の組成(部)】</b>      |          |            |            |            |
| ○ブロック共重合体:                 |          |            |            |            |
| SIBS                       | 20       | 50         | 80         | 50         |
| H-SIPS                     |          |            |            |            |
| ○ゴム:                       |          |            |            |            |
| IIR (1)                    | 80       | 50         | 20         | 50         |
| IIR (2)                    |          |            |            |            |
| IIR (3)                    |          |            |            |            |
| Br-IIR                     |          |            |            |            |
| EPDM                       |          |            |            |            |
| SBR                        |          |            |            |            |
| ○架橋剤及び架橋助剤:                |          |            |            |            |
| ZnO                        | 4.0      | 2.5        | 1.0        | 1.5        |
| ステアリン酸                     | 0.8      | 0.5        | 0.2        | 0.5        |
| Br-APH                     | 8        | 5          | 2          |            |
| 硫黄                         |          |            |            | 1          |
| テトラメチルチウムジスルフィド            |          |            |            | 0.5        |
| <b>【重合体組成物の物性】</b>         |          |            |            |            |
| ゲル量(%)                     | 75       | 48         | 22         | 48         |
| 相形態(モルフォロジー) <sup>1)</sup> | b        | a (≦0.5μm) | a (≦0.5μm) | a (≦0.5μm) |
| 成形性                        | ○        | ○          | ○          | ○          |
| 表面硬度                       | 47       | 50         | 51         | 49         |
| 引張破断強度(MPa)                | 7.8      | 7.5        | 8.2        | 7.2        |
| 引張破断伸び(%)                  | 700      | 550        | 670        | 590        |
| 100%モジュラス(MPa)             | 0.8      | 0.9        | 0.9        | 0.9        |
| 永久伸び(%)                    | 1.3      | 2.5        | 2.9        | 2.6        |
| 圧縮永久歪み(%)                  | 34       | 45         | 65         | 50         |
| 酸素ガス透過性 <sup>2)</sup>      | 5800     | 6900       | 7300       | 6800       |
| <b>【栓体の性能試験】</b>           |          |            |            |            |
| 液漏れ性                       | 無        | 無          | 無          | 無          |
| コアリング性(細片個数)               | 0        | 0          | 0          | 0          |
| 針刺し後の液漏れ性                  | 無        | 無          | 無          | 無          |
| <b>【シリンジ用ガスケット性能】</b>      |          |            |            |            |
| 泡立ち性(分)                    | 2分以内     | 1分以内       | 1分以内       | 1分以内       |
| ΔpH                        | 0.3      | 0.2        | 0.1        | 0.2        |
| ΔKMnO <sub>4</sub> 消費量(ml) | 0.8      | 0.6        | 0.4        | 0.6        |
| 蒸発残留物量(mg)                 | 0.3      | 0.2        | 0.1        | 0.2        |

1) 相形態

a: ブロック共重合体の連続相中にゴム架橋物が微分散(カッコ内はゴム架橋物の平均粒径)

b: 共連続相

c: ゴム架橋物の連続相中にブロック共重合体が分散

2) 酸素ガス透過係数単位: cc・20μm/m<sup>2</sup>・day・atm

表 3

|                            | 実施例<br>5   | 実施例<br>6   | 実施例<br>7 | 実施例<br>8   | 実施例<br>9 | 実施例<br>10  |
|----------------------------|------------|------------|----------|------------|----------|------------|
| 【重合体組成物の組成(部)】             |            |            |          |            |          |            |
| ○ブロック共重合体:                 |            |            |          |            |          |            |
| SIBS                       | 50         | 50         | 50       | 50         | 50       | 50         |
| H-SIPS                     |            |            |          |            |          |            |
| ○ゴム:                       |            |            |          |            |          |            |
| IIR (1)                    |            |            |          |            |          |            |
| IIR (2)                    | 50         |            |          |            |          |            |
| IIR (3)                    |            | 50         |          |            |          | 50         |
| EPDM                       |            |            | 50       |            |          |            |
| Br-IIR                     |            |            |          | 50         |          |            |
| SBR                        |            |            |          |            | 50       |            |
| ○架橋剤及び架橋助剤:                |            |            |          |            |          |            |
| ZnO                        | 2.5        | 2.5        | 2.5      | 2.5        | 1.5      | 2.5        |
| ステアリン酸                     | 0.5        | 0.5        | 0.5      | 0.5        | 0.5      | 0.5        |
| Br-APH                     | 5          | 5          | 5        |            |          | 5          |
| 硫黄                         |            |            |          |            | 1        |            |
| テトラメチルチウムジスルフィド            |            |            |          |            | 0.5      |            |
| 【重合体組成物の物性】                |            |            |          |            |          |            |
| ゲル量(%)                     | 48         | 47         | 47       | 49         | 49       | 46         |
| 相形態(モルフォロジー) <sup>1)</sup> | a (≤0.5μm) | a (≤0.5μm) | a (≤2μm) | a (≤0.5μm) | a (≤2μm) | a (≤0.5μm) |
| 成形性                        | ○          | ○          | ○        | ○          | ○        | ○          |
| 表面硬度                       | 49         | 50         | 50       | 48         | 48       | 50         |
| 引張破断強度(MPa)                | 7.5        | 7.8        | 7.8      | 7.7        | 7.0      | 6.5        |
| 引張破断伸び(%)                  | 540        | 510        | 500      | 490        | 420      | 350        |
| 100%モジュラス(MPa)             | 0.9        | 0.9        | 0.9      | 0.8        | 0.8      | 0.9        |
| 永久伸び(%)                    | 2.4        | 2.4        | 2.5      | 2.7        | 2.6      | 2.4        |
| 圧縮永久歪み(%)                  | 45         | 43         | 38       | 44         | 47       | 43         |
| 酸素ガス透過性 <sup>2)</sup>      | 6700       | 6800       | 15000    | 6800       | 17000    | 7000       |
| 【栓体の性能試験】                  |            |            |          |            |          |            |
| 液漏れ性                       | 無          | 無          | 無        | 無          | 無        | 無          |
| コアリング性(細片個数)               | 0          | 0          | 0        | 0          | 0        | 0          |
| 針刺し後の液漏れ性                  | 無          | 無          | 無        | 無          | 無        | 無          |
| 【シリンジ用ガスケット性能】             |            |            |          |            |          |            |
| 泡立ち性(分)                    | 1分以内       | 1分以内       | 1分以内     | 1分以内       | 1分以内     | 1分以内       |
| ΔpH                        | 0.2        | 0.2        | 0.2      | 0.2        | 0.2      | 0.2        |
| ΔKMnO <sub>4</sub> 消費量(ml) | 0.5        | 0.6        | 0.6      | 0.4        | 0.6      | 0.6        |
| 蒸発残留物量(mg)                 | 0.2        | 0.2        | 0.2      | 0.2        | 0.3      | 0.2        |

1) 相形態

a: ブロック共重合体の連続相中にゴム架橋物が微分散(カッコ内はゴム架橋物の平均粒径)

b: 共連続相

c: ゴム架橋物の連続相中にブロック共重合体が分散

2) 酸素ガス透過係数単位: cc・20μm/m<sup>2</sup>・day・atm



表 4

|                            | 比較例<br>1 | 比較例<br>2 | 比較例<br>3 | 比較例<br>4 | 比較例<br>5  | 比較例<br>6 |
|----------------------------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|
| 【重合体組成物組成(部)】              |          |          |          |          |           |          |
| ○ブロック共重合体:                 |          |          |          |          |           |          |
| S I B S                    | 100      |          | 50       | 5        | 95        |          |
| H-S I P S                  |          |          |          |          |           | 50       |
| ○ゴ ム:                      |          |          |          |          |           |          |
| I I R (1)                  |          | 100      | 50       | 95       | 5         | 50       |
| I I R (2)                  |          |          |          |          |           |          |
| I I R (3)                  |          |          |          |          |           |          |
| E P D M                    |          |          |          |          |           |          |
| B r-I I R                  |          |          |          |          |           |          |
| S B R                      |          |          |          |          |           |          |
| ○架橋剤及び架橋助剤:                |          |          |          |          |           |          |
| Z n O                      |          | 5        |          | 4.75     | 0.25      | 2.5      |
| ステアリン酸                     |          | 1        |          | 0.95     | 0.05      | 0.5      |
| B r-A P H                  |          | 10       |          | 9.5      | 0.5       | 5        |
| 硫 黄                        |          |          |          |          |           |          |
| テトラメチルチアムジスルフィド            |          |          |          |          |           |          |
| 【重合体組成物の物性】                |          |          |          |          |           |          |
| ゲル量(%)                     | —        | —        | 0.2      | 90       | 8         | 45       |
| 相形態(モルフォロジー) <sup>1)</sup> | —        | —        | b        | c        | a(≤0.5μm) | a(≤3μm)  |
| 成形性                        | ○        | ×        | ○        | ×        | ○         | ○        |
| 表面硬度                       | 52       | 45       | 44       | 46       | 50        | 50       |
| 引張破断強度(MPa)                | 8.5      | 12       | 9.2      | 3.8      | 8         | 7.6      |
| 引張破断伸び(%)                  | 700      | 800      | 500      | 350      | 650       | 520      |
| 100%モジュラス(MPa)             | 0.9      | 0.8      | 0.8      | 0.8      | 0.9       | 1.2      |
| 永久伸び(%)                    | 3        | 1        | 4        | 1        | 3         | 4        |
| 圧縮永久歪み(%)                  | 90       | 20       | 94       | 22       | 85        | 43       |
| 酸素ガス透過性 <sup>2)</sup>      | 8000     | 5000     | 7100     | 5100     | 8000      | 28000    |
| 【栓体の性能試験】                  |          |          |          |          |           |          |
| 液漏れ性                       | 有        | 無        | 有        | 無        | 有         | 有        |
| コアリング性(細片個数)               | 1        | 0        | 3        | 3        | 1         | 2        |
| 針刺し後の液漏れ性                  | 有        | 無        | 有        | 無        | 有         | 有        |
| 【シリンジ用ガスケット性能】             |          |          |          |          |           |          |
| 泡立ち性(分)                    | 1分以内     | 2分以内     | 1分以内     | 2分以内     | 1分以内      | 2分以内     |
| ΔpH                        | 0.1      | 0.7      | 0.1      | 0.6      | 0.1       | 0.4      |
| ΔKMnO <sub>4</sub> 消費量(ml) | 0.6      | 1.3      | 0.5      | 1        | 0.4       | 0.6      |
| 蒸発残留物量(mg)                 | 0.1      | 0.8      | 0.1      | 0.8      | 0.1       | 0.4      |

## 1) 相形態

a : ブロック共重合体の連続相中にゴム架橋物が微分散(カッコ内はゴム架橋物の平均粒径)

b : 共連続相

c : ゴム架橋物の連続相中にブロック共重合体が分散

2) 酸素ガス透過係数単位: cc・20μm/m<sup>2</sup>・day・atm

上記の表 2 および表 3 の結果から、実施例 1 ～ 10 の本発明の熱可塑性重合体組成物は成形性に優れ、柔軟性を有し、引張破断強度で代表される力学的特性に優れており、しかも圧縮永久歪みおよび永久伸びが小さくで復元性(弾性回復性)に優れていて密封性が良好であること、しかも酸素ガス透過性が低くてガスバリアー性に優れていることがわかる。

さらに、実施例 1 ～ 10 の熱可塑性重合体組成物を用いて製造された栓体は、栓をしたときの液漏れおよび針刺し後の液漏れがなくて密封性に極めて優れており、しかもコアリング性に優れていて針で刺したときに重合体組成物が細片として栓体から切り離されず、針刺しを伴う薬液容器用の栓体として極めて適していることがわかる。

その上、実施例 1 ～ 10 の熱可塑性重合体組成物を用いて製造されたシリンジ用ガスケットを操作棒の先端に取り付けたシリンジでは、耐泡立ち性が良好で、 $\Delta pH$ 、 $\Delta$ 過マンガン酸カリウム消費量および蒸発残留物量のいずれもが極めて小さくて、ガスケットからの溶出物が少なく、安全性および衛生性にも優れていることがわかる。

一方、上記の表 4 の結果から、ポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレントリブロック共重合体を単独で用いている比較例 1 では、ガスバリアー性は良好であるものの、圧縮永久歪みおよび永久伸びが大きくて、弾性回復性が小さく、密封性に劣ること、そしてそのことは栓体の性能試験において、栓をしたときの液漏れおよび針刺し後の液漏れが生じていることから裏付けられる。

また、イソブチレン・イソプレン共重合体ゴムを単独で用いている比較例 2 では、シリンジ用ガスケットを製造した場合には、泡立ち性、 $\Delta pH$ 、 $\Delta$ 過マンガン酸カリウム消費量および蒸発残留物量が大きくて、安全性および衛生性に劣っていることがわかる。

また、ポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレントリブロック

5 共重合体とイソブチレン・イソプレン共重合体ゴムを含有していてもイソブチレン・イソプレン共重合体ゴムが架橋されていない比較例3の場合は、圧縮永久歪みおよび永久伸びが大きくて、弾性回復性が小さく、密封性に劣ること、そしてそのことは栓体の性能試験において、栓をしたときの液漏および針刺し後の液漏れが生じていること、並びにコアリング性が劣っていることから裏付けられる。

10 そして、ポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレントリブロック共重合体とイソブチレン・イソプレン共重合体ゴム架橋物を含む重合体組成物であっても、両者の含有割合が本発明の範囲から外れていて、ポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレントリブロック共重合体の含有量が10重量%よりも少ない比較例4の場合は、栓体のコアリング性が劣っていること、またシリンジ用ガasketを製造した場合には、泡立ち性、 $\Delta p H$ 、 $\Delta$ 過マンガン酸カリウム消費量および蒸発残留物量が大きくて、安全性および衛生性に劣っていることがわかる。

15 さらに、ポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレントリブロック共重合体とイソブチレン・イソプレン共重合体ゴム架橋物を含む重合体組成物であっても、両者の含有割合が本発明の範囲から外れていて、ポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレントリブロック共重合体の含有量が90重量%よりも多い比較例5の場合は、圧縮永久歪みが大きくて、弾性回復性が小さく、密封性に劣ること、そしてそのことは栓体の性能試験において、栓をしたときの液漏および針刺し後の液漏れが生じていること、並びにコアリング性が劣っていることから裏付けられる。

20 また、ポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレントリブロック共重合体の代わりにポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレントリブロック共重合体の水素添加物を用いて、そのトリブロック共重合体水

素添加物とイソブチレン・イソプレン共重合体ゴム架橋物を含む重合体組成物を製造している比較例6の場合は、酸素ガス透過性が大きくてガスバリアー性に劣っており、そのことは栓体の性能試験において、栓をしたときの液漏および針刺し後の液漏れが生じており、しかもコアリング性が劣っていることから明らかである。さらに、この比較例6の重合体組成物を用いて製造したシリンジ用ガスケットを使用したシリンジでは、泡立ち性、 $\Delta pH$ 、 $\Delta$ 過マンガン酸カリウム消費量および蒸発残留物量が大きく、安全性および衛生性が劣っている。

さらに、ポリスチレンーポリイソブチレンーポリスチレントリブロック共重合体とイソブチレン・イソプレン共重合体ゴムとのブレンド物を静的に架橋してなる比較例7の重合体組成物は、熱可塑性を示さず、成形性に劣っており、本発明の熱可塑性重合体組成物とは異なるものであることが明らかである。

#### 産業上の利用可能性

本発明の重合体組成物は、熱可塑性であり、熱可塑性の重合体組成物に対して一般に採用されている成形方法および成形装置を用いて成形することができ、例えば、射出成形、押出成形、プレス成形、ブロー成形などによって熔融成形することによって、任意の形状や寸法を有する種々の成形品や製品を製造することができる。

そして、本発明の熱可塑性重合体組成物は、成形加工性、ガスバリアー性、耐圧縮永久歪み性、密封性、封止性、柔軟性、力学的特性、耐油性、安全性、衛生性などの性質に極めて優れており、それらの特性を活かして、汎用の成形品、シール材、パッキング材、ガスケットなどの密封用材などの製造に有効に使用することができる。

特に、本発明の熱可塑性重合体組成物を用いて製造した医療用器具用

5

の密封用材、例えば、医薬容器の栓体、シリンジ用ガスケット、減圧採血管用のシール材またはパッキング材は、封栓時の液漏れや針刺し後の液漏れ、針刺し時の重合体細片の切断分離がなく、その上、薬液中への成分の溶出が極めて少ないので、十分な安全性および衛生性を確保しながら、良好な操作性で取り扱うことができる。

さらに、本発明の熱可塑性重合体組成物は、上記した優れた特性を活かして、食品を扱う分野、例えば食品製造装置や食品の保存や収納用容器における密封用材やその他の用途にも安全に且つ衛生的に用いることができる。

## 請 求 の 範 囲

- 5 1. (A) 芳香族ビニル化合物から主としてなる重合体ブロックとイソブチレンから主としてなる重合体ブロックよりなるブロック共重合体；並びに (B) 天然ゴム、ジエン系重合体ゴム、オレフィン系重合体ゴム、アクリルゴムおよびフッ素ゴムから選ばれる少なくとも1種のゴムの架橋物を、ブロック共重合体 (A) : ゴム架橋物 (B) = 90 : 10 ~ 10 : 90 の重量比で含有することを特徴とする熱可塑性重合体組成物。
- 10 2. ゴム架橋物 (B) が、ブロック共重合体 (A) と混合する前に予め架橋したものであるか、またはブロック共重合体 (A) とゴムの熔融混合時に動的に架橋したものである請求の範囲第1項記載の熱可塑性重合体組成物。
- 15 3. ブロック共重合体 (A) の連続相中にゴム架橋物 (B) が分散している相形態を有するか、又はブロック共重合体 (A) とゴム架橋物 (B) が共連続相をなす相形態を有している請求の範囲第1項記載の熱可塑性重合体組成物。
4. ゴム架橋物 (B) の粒子径が0.1 ~ 10  $\mu\text{m}$  である請求の範囲第1項記載の熱可塑性重合体組成物。
- 20 5. 下記の数式 (1) で示されるゲル量が20 ~ 80 % である請求の範囲第1項記載の熱可塑性重合体組成物。

$$\text{ゲル量 (\%)} = (W_c / W_u) \times 100 \quad (1)$$

[式中、 $W_c$  は熱可塑性重合体組成物のシクロヘキサン不溶分の重量 (g) を、 $W_u$  は熱可塑性重合体組成物の重量 (g) を示す。]

- 25 6. JIS-K6301により雰囲気温度70℃、圧縮変形量25%の条件下に22時間放置した時の圧縮変形歪み量が70%以下である請求

の範囲第1項記載の熱可塑性重合体組成物。

5

7. ゴム架橋物(B)が、イソブチレン・イソプレン共重合体ゴム、ハロゲン化イソブチレン・イソプレン共重合体ゴム、イソブチレン・ハロゲン化メチルスチレン共重合体ゴムおよびスチレン・ブタジエン共重合体ゴムから選ばれる少なくとも1種のゴムの架橋物である請求の範囲第1項記載の熱可塑性重合体組成物。

8. 請求の範囲第1項記載の熱可塑性重合体組成物からなる成形品。

9. 請求の範囲第1項記載の熱可塑性重合体組成物からなる密封用材。

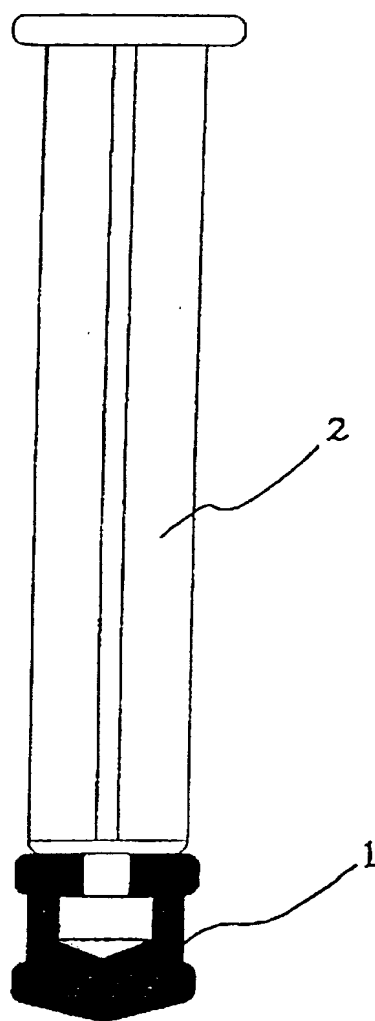
10

10. 請求の範囲第1項記載の熱可塑性重合体組成物からなる医療器具用の密封用材。

11. 請求の範囲第1項記載の熱可塑性重合体組成物からなるシリンジ用ガスケット。

12. 請求の範囲第1項記載の熱可塑性重合体組成物からなる食品製造装置または食品収納容器用の密封用材。

第 1 図





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03523

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C08L53/02, 7/00, 9/00, 23/00, 27/18, 33/08, C09K3/10, A61M5/00, F16J15/10, A23P1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C08L1/00-101/10, C09K3/10, A61M5/00, F16J15/10, A23P1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.         |
|-------------|---|-------------------------------|
| X<br>Y<br>A | JP, 6-275938, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.),<br>October 4, 1994 (04. 10. 94),<br>Claim; Par. Nos. (0026), (0048), (0066)<br>(Family: none) | 1, 2, 7-9<br>10 - 12<br>3 - 6 |
| X<br>Y      | JP, 56-112948, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.),<br>September 5, 1981 (05. 09. 81),<br>Claim (Family: none)                                  | 1, 2, 7-9<br>10 - 12          |
| X<br>Y      | JP, 54-135846, A (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.),<br>October 22, 1979 (22. 10. 79),<br>Claim (Family: none)                      | 1, 2, 7-9<br>10 - 12          |
| X<br>Y      | JP, 50-9649, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.),<br>January 31, 1975 (31. 01. 75),<br>Claim (Family: none)  | 1, 2, 7-9<br>10 - 12          |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

|  |  |
|--|--|
| Date of the actual completion of the international search<br>November 7, 1997 (07. 11. 97) | Date of mailing of the international search report<br>November 18, 1997 (18. 11. 97) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office<br>Facsimile No.            | Authorized officer<br><br>Telephone No.  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03523

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                           | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y         | JP, 63-57662, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.),<br>March 12, 1988 (12. 03. 88),<br>Claim (Family: none) | 10 - 12               |
| Y         | JP, 58-25172, A (Terumo Corp.),<br>February 15, 1983 (15. 02. 83),<br>Claim & EP, 26940, B                   | 10 - 12               |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C08L53/02, 7/00, 9/00, 23/00, 27/18, 33/08, C09K3/10, A61M5/00, F16J15/10, A23P1/00

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C08L1/00-101/10, C09K3/10, A61M5/00, F16J15/10, A23P1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示               | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X               | J P, 6-275938, A (ダイセル化学工業株式会社) 4. 10月. 1994    | 1, 2, 7-9        |
| Y               | (04. 10. 94), 特許請求の範囲, 【0026】, 【0048】,          | 10-12            |
| A               | 【0066】 (ファミリーなし)                                | 3-6              |
| X               | J P, 56-112948, A (旭化成工業株式会社) 5. 9月. 1981 (05.  | 1, 2, 7-9        |
| Y               | 09. 81), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)                      | 10-12            |
| X               | J P, 54-135846, A (大日精化工業株式会社) 22. 10月. 1979    | 1, 2, 7-9        |
| Y               | (22. 10. 79), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)                 | 10-12            |
| X               | J P, 50-9649, A (出光興産株式会社) 31. 1月. 1975 (31. 01 | 1, 2, 7-9        |
| Y               | . 75), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)                        | 10-12            |
| Y               | J P, 63-57662, A (旭化成工業株式会社) 12. 3月. 1988 (12.  | 10-12            |
|                 | 03. 88), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)                      |                  |
| Y               | J P, 58-25172, A (テルモ株式会社) 15. 2月. 1983 (15. 02 | 10-12            |
|                 | . 83), 特許請求の範囲 & E P, 26940, B                  |                  |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 11. 97

国際調査報告の発送日

18.11.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

一色 由美子

4 J

7537

電話番号 03-3581-1101 内線 3458